

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-166599

(43)Date of publication of application : 30.06.1989

(51)Int.Cl.

H05K 3/46
H01B 3/00

(21)Application number : 62-324955

(71)Applicant : NARUMI CHINA CORP

(22)Date of filing : 22.12.1987

(72)Inventor : YANO SHINSUKE
SUNAHARA HIROBUMI
NONOMURA TOSHIO**(54) MANUFACTURE OF LAMINATED CERAMIC SUBSTRATE****(57)Abstract:**

PURPOSE: To make it possible to obtain a built-in capacitor having large capacitance, by preventing a liquid phase from being generated in a dielectric layer in the course of baking a dielectric layer comprising a material having high dielectric constant and an insulating layer having low dielectric constant integrally at the same time.

CONSTITUTION: A laminated ceramic substrate comprises a capacitor comprising a material having high dielectric constant whose main component is lead oxide and an insulating layer having low dielectric constant of 15 or less. In the course of integrally baking the capacitor and the insulating layer at the same time at a temperature of 1100° C or lower, they are baked after they are sufficiently compounded by raising a temporary baking temperature or temporary baking time. As a result, it is possible to obtain a built-in capacitor having high capacitance (dielectric constant) because a liquid phase is not generated in the capacitor in the course of baking at the same time.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-166599

⑬ Int.Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成1年(1989)6月30日

H 05 K 3/46
H 01 B 3/00Q-7342-5F
H-8623-5E

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 積層セラミック基板の製造方法

⑯ 特 願 昭62-324955

⑰ 出 願 昭62(1987)12月22日

⑱ 発 明 者 矢 野 信 介 愛知県名古屋市長区鳴海町字伝治山3番地 鳴海技術研究所内
⑲ 発 明 者 砂 原 博 文 愛知県名古屋市長区鳴海町字伝治山3番地 鳴海技術研究所内
⑲ 発 明 者 野々村 俊夫 愛知県名古屋市長区鳴海町字伝治山3番地 鳴海技術研究所内
⑳ 出 願 人 鳴海製陶株式会社 愛知県名古屋市長区鳴海町字伝治山3番地

明 細 書

1. 発明の名称

積層セラミック基板の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 酸化鉛を主成分とする高誘電率材料を仮焼してなる内蔵された誘電体層と、誘電率が15以下の低誘電率絶縁層とを含みこれ等を一体的に1100℃以下の温度で同時焼成する過程において、該誘電体層中に液相の生じないことを特徴とする積層セラミック基板の製造方法

(2) 高誘電率材料を熱示差分析計の吸熱ピーク温度よりも少なくとも70℃以上の高温で仮焼してなることを特徴とする特許請求の範囲第1項の積層セラミック基板の製造方法

3. 発明の詳細な説明

4. 発明の目的

産業上の利用分野

本発明は誘電率の高い誘電体材料を内蔵した大容量コンデンサを有する低温焼成の積層回路セラミック基板の製造方法に関する。

従来の技術

電気回路基板としてセラミックを多層化しその各層に導体配線を、又各層を接続するスルーホールやビヤホールを有する多層回路セラミック基板が使用されている。この回路基板においては、コンデンサ部品は通常チップコンデンサと呼ばれるコンデンサ素子を回路基板の表面にはんだ付けされ使用される。しかしながら、回路基板の表面は限られたものであり、表面には半導体素子、抵抗素子や表面配線導体もあるので、基板が大きくなってしまふ。これらの素子を内蔵できれば、基板は小型化でき、又高集積化できる。そこで内部に高い誘電率を有する誘電体層を使用した大容量コンデンサを内蔵化した積層基板が報告されている。この場合誘電体層以外の絶縁体層には誘電率が15以下の低誘電率材料が使

特開平1-166599 (2)

用される。そうしないとクローストークの問題や信号分配部分の信号の伝播遅延の問題が生ずる為である。

発明が解決しようとする問題点

これ等の基板の誘電体材料としては一般に鉛を含むプロブスカイト構造の材料を使用するが焼成後、内蔵誘電体材料の誘電率が内蔵化しないで誘電体単独で焼成した場合よりかなり小さくなってしまいう問題があった。これは同時焼成する際に、誘電体材料中に絶縁材料の成分が拡散したり、又逆に誘電体材料の成分が絶縁材料中に拡散する為であるが、さらに焼成過程で誘電体材料に液相が生ずるのでその拡散が加速されてしまうからである。例えば米国特許第4,567,542によれば上記のような絶縁材料に内蔵された誘電体材料は最も大きいもので3,000程度であり、これは内蔵せずに誘電体のみで焼成した場合に得られる10,000~20,000に比較するとかなり小さくなっていることがわかる。

材料の成分の拡散によるもので、さらにその拡散は誘電体材料中に生ずる液相により加速されるからである。よって本発明では誘電体材料に焼成の過程で液相が生じない製造方法を使用するものである。液相が生じるかどうかは、DTA(示差熱分析)により確認できる。昇温の過程で液相が生じる場合は吸熱ピークが出るし、降温過程で発熱ピークがでる場合もある。

種々研究の結果この液相は、誘電体材料の合成が充分行はれていないと生じ易いことがわかった。つまり、一般に誘電体材料は焼結に先だって、必要な各成分の原材料を混合、粉砕した後仮焼をすることによって前もって合成するが、この合成が不十分だと液相が生じ易い。従って本発明を具体化するには仮焼温度を従来より高くするか、仮焼時間を長くして合成を充分に長くするのが必要である。合成が充分かどうかは上記のように仮焼材料をDTA分析で確認すれば良い。又、高誘電体

発明の構成

問題点を解決するための手段

本発明は(1)酸化鉛を主成分とする高誘電率材料を仮焼してなる内蔵された誘電体層と、誘電率が15以下の低誘電率絶縁層とを含みこれ等を一体的に1100℃以下の温度で同時焼成する過程において、該誘電体層中に液相の生じないことを特徴とする積層セラミック基板の製造方法及び

(2)高誘電率材料を熱示差分析計の吸熱ピーク温度よりも少なくとも70℃以上の高温で仮焼してなることを特徴とする特許請求の範囲第1項の積層セラミック基板の製造方法からなる。

作用

本発明者等は高誘電率材料を内蔵させかつその誘電率の減少を防止するため種々研究の結果本発明に至ったものである。すなわちコンデンサを内蔵した場合に誘電率が減少するのは、前述したように誘電体材料及び絶縁体

材料及び絶縁体材料間の成分の相互拡散によるコンデンサの誘電率の減少を防止するためには高誘電率層と低誘電率層間にさらに高誘電率層の中間層を設けることで改善を図ることができる。

使用する誘電体材料の組成としては、 $Pb(Fe_{1-x}Nb_x)O_3-(Fe_{1-x}M_x)O_3$ 系に代表されるPb系ペロブスカイト組成物が使用される。これは焼成温度が1100℃以下と低い為に同時焼成される電極の材料にAu、Ag、Ag-Pd等の低融点金属が使用できるので酸化雰囲気焼成できるためである。つまり焼成温度が高いとWやMo等の高融点金属しか使用できず、これ等の金属は酸化し易いので還元雰囲気ではしか焼成できず、この雰囲気では誘電体材料も還元されて使用できなくなるからである。一方PdやPd含量の多い金属を電極材料に使用すれば、酸化雰囲気でも高温で焼成できるがPdが高価な為と導通抵抗が大きくなるので回路基板用の導体材料としては使用できない。

特開平1-166599 (3)

絶縁材料としては誘電体と同時焼成されるので1100℃以下で焼成できるものが使用される。又上記の値の伝播遅延の問題があるので誘電率は15以下のものが使用される。

例えば硼硅酸ガラスや、さらには数種類の酸化物（例えば MgO , CaO , BaO , SrO , Al_2O_3 , PbO , K_2O , Na_2O , ZnO , Li_2O , ZrO_2 , TiO_2 等）を含むガラスとアルミナ、石英、ムライト、コージェライト、スピネル等の混合物を原料とするものが挙げられるが、その他800～1100℃で焼成できるものであれば何でも良い。

積層基板を得るにはグリーンシートを使用したシート積層法やシート印刷積層法を利用するのが好ましい。シート積層法の場合を第1図で説明する。第1図は説明の便宜上全工程を一つの図面で示してある。

まず低誘電率材料用の原料混合粉を使用してドクターブレード法により成形し、厚み0.1～0.5mm程度の低誘電率グリーンシート1を得る。これに必要な配線パターン2を、 Ag 、

る。

実施例

以下実施例並びに比較例について本発明を詳細に説明する。単位は重量%で示す。

実施例1

1450℃で熔融、水中急冷して作成した CaO 18.2%, Al_2O_3 18.2%, SiO_2 54.5%, B_2O_3 9.1%の組成を持つ平均粒径3～3.5 μm のガラス粉末60%と平均粒径1.2 μm のアルミナ粉末40%の混合物に、溶剤（トルエン）、バインダー（アクリル樹脂）可塑剤（DOP）を加え、十分に混練して粘度2,000～40,000CPSのスラリーを作成し、通常のドクターブレード法を用いて厚み0.4mmの第2図に示す低誘電率材料のグリーンシート8を作成した。このグリーンシート8を900℃で焼成した基板の特性は、誘電率 $\epsilon_r = 7.8$ 、嵩比重=2.9、熱膨脹係数 $= 5.3 \times 10^{-6}/^\circ C$ 、抗折強度 $= 2400 kg/cm^2$ であった。このグリーンシート8を30mm角に切断し

$Ag-Pd, Au$ 等の800～1100℃で焼成可能な導体材料ペーストを使用してスクリーン印刷する。又、他の導体層との接続には打ち抜き金型やパンチングマシンで低誘電率グリーンシート1に形成された0.2～0.5mmのスルーホール3を通じて行うようにし、導体ペースト4を充填する。

以上と同様な方法で得られた厚み30～400 μm 程度の高誘電率材料よりなるグリーンシート5にコンデンサ形成用電極6と必要なスルーホール3や配線パターンを形成する。さらにその下に配線パターンを印刷した低誘電率グリーンシート1を積層した後、80～150℃、50～250 kg/cm^2 の条件で熱圧着し一体化する。そして800～1100℃の焼成温度で焼成しコンデンサ内蔵セラミック基板を得る。

第1図に示すように RuO_2 系や $Bi_2Ru_2O_7$ 系等の低抗体7を焼成後の基板に通常の厚膜法により形成し、必要によっては基板内部、表面上に基板と同時焼成により得ることも可能であ

した後0.3mmのスルーホール3を形成した後、 $Ag90\%$, $Pd10\%$ の混合粉末に有機バインダー（エチルセルローズ）と溶剤（テルビネオール）を加えて作成した導体材料ペースト4をスルーホール3に充填し、同時導体ペーストを使用して配線パターン2を印刷した。

PbO , Fe_2O_3 , Nb_2O_5 , WO_3 , ZnO を所定量秤量した後、湿式粉砕し乾燥する。乾燥原料を850℃で仮焼し、湿式粉砕した後、乾燥する。上記と同様の方法で100 μm 厚の高誘電率グリーンシート9を作成した。このグリーンシート9を30mm角に切断した後、両面の相対する位置に、上記導体ペースト4を使用して20mm角の電極6をスクリーン印刷した。第2図に示した構造になるように、印刷を終了した低誘電率グリーンシート1と高誘電率グリーンシート5を積層した後、100℃、100 kg/cm^2 で熱圧着した。通常の電気式パッチ炉を使用して900℃、30分間酸化雰囲気焼成した。得られた容量は110nFで高誘電率材料の誘電率

特開平1-166599(4)

は $\epsilon_r = 4,200$ at 1kHz であった。使用した誘電体材料の仮焼物を DTA で分析したところ第3図に示したように液相の発生を示す昇温過程での吸熱ピークがみられず、焼成過程では液相が発生しないことを示している。同様な構造を 800 °C で仮焼した誘電体材料を使用して作成したところ、得られた誘電率は 4,100 で上記実施例とほぼ同様だった。また DTA による誘電体材料の分析結果では、液相は発生していなかった。

比較例1 実施例1と同様の構造を持ち、組成は実施例と同じ誘電体材料を 750 °C で仮焼したものを使用して作成した。得られた容量は 80nF で誘電率は 3,000 で低かった。使用した誘電体材料の原料を 5 °C/min の昇温速度で昇温し DTA で分析したところ第4図に示したように 730 °C に昇温過程で吸熱ピークがあり液相が発生することを示していた。このように DTA で示される液相発生の有無と内蔵した誘電体の誘電率との間に強い関係のあること

トを 30mm×30mm に切断した後、実施例1で作成した Ag-Pd 導体ペーストを使用して 20mm 角のコンデンサ用電極6を印刷した。このように電極を印刷した高誘電率グリーンシート5、印刷していない高誘電率グリーンシート(中間層)8、低誘電率グリーンシート1を積層した後、100 °C、100kg/cm² 条件で熱圧着し一体化し、900 °C で同時焼成してコンデンサー内蔵基板を作成した。焼成後高誘電率層(中間層)8は高誘電率層5と低誘電率層1との間の相互放散を減少するため中間層として設けたものである。得られた基板の内蔵コンデンサーの容量は 140nF で高誘電率層5の誘電率は 4,800 だった。

比較例2

比較例1で使用した 750 °C で仮焼した誘電体材料を使用して実施例2の積層基板を作成した。得られた誘電体の誘電率は 3,400 で実施例2に比較するとかなり小さかった。

がわかり少なくとも仮焼温度は DTA の吸熱ピーク温度より 70°C 高くする必要のあることがわかった。

実施例2、

市販のアルミノ鉛ホウケイ酸ガラス (PbO-Al₂O₃-SiO₂-BaO₃ 系) を粉砕して作成した平均粒径 3 ~ 3.5 μ m のガラス粉末 50% と平均粒径 1.2 μ m のアルミナ粉末 50% の混合物を実施例1と同様の方法で 0.4mm 厚のグリーンシートを 900 °C で焼成した基板の特性は、誘電率 $\epsilon_r = 7.5$ 、誘比重量 = 2.95、熱膨張係数 = $5.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、抗折強度 = 2,200kg/cm² であった。

第5図に示すようにこの低誘電率グリーンシート1を 30mm 角に切断した後 0.3mm ϕ のスルーホール3を形成した後、実施例1で作成した Ag-Pd 導体ペースト4をスルーホール3に充填し、同じ導体ペーストを使用して配線パターン2を印刷した。実施例1で作成した 850 °C で仮焼した高誘電率材料グリーンシー

ハ、発明の効果

本発明は酸化鉛を主成分とする高誘電率材料を内蔵したコンデンサと誘電率が 15 以下の低誘電率の絶縁層からなる積層セラミック基板においてその同時焼成時の過程でコンデンサ中に液相を生じないために、従来よりはるかに高い容量(誘電率)を有する内蔵コンデンサが得られるものである。このため小型、高集積回路のセラミック基板が得られる効果は極めて大きい。

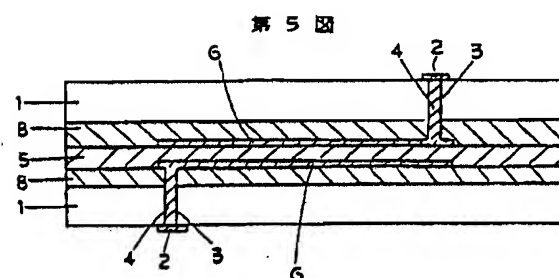
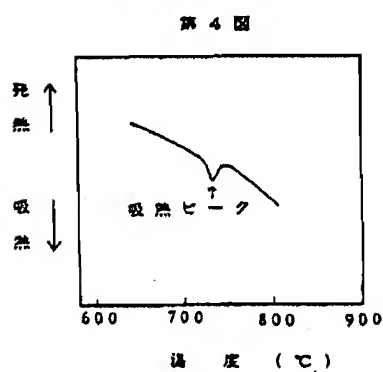
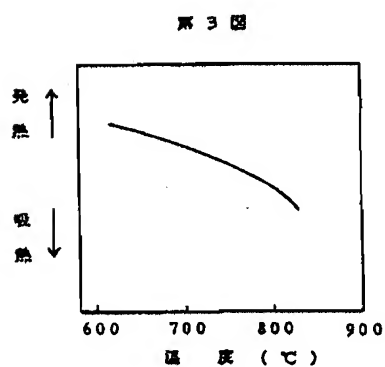
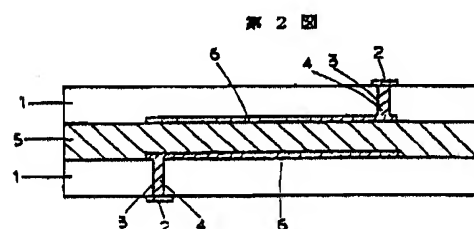
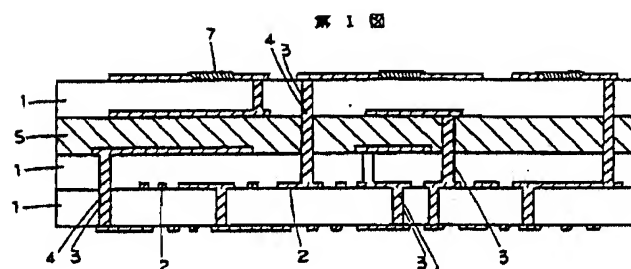
4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図、第5は本発明の積層セラミック基板の一実施例である。第3図、第4図は示差熱分析(DTA)による昇温過程での一般的温度と示差熱の関係を図示したものである。第3図は発熱、吸熱のみられない本発明の場合を、第4図は液相が生じ吸熱ピークが発生している比較例の場合を示す。

特開平1-166599 (5)

- 1.低誘電率グリーンシート 2.配線パターン
3.スルーホール 4.導体ペースト 5.高誘電率グリーンシート 6.コンデンサ形成用電極
7.抵抗体 8.高誘電率グリーンシート(中間層)

特許出願人 鳴海製陶株式会社



特開平1-166599(6)

手続補正書(方式)

昭和63年4月5日

特許庁長官殿

1. 事件の表示

昭和62年特許願第324955号

2. 発明の名称

積層セラミック基板の製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

郵便番号 458

住所 名古屋市緑区鳴海町字伝治山3番地

氏名 鳴海製陶株式会社

代表者 西岡邦夫

(電話) 052-896-2271(直)

4. 補正の命令の日付(発送日)

昭和63年3月29日

5. 補正の対象

明細書の図面の簡単な説明の欄の第5図の説明

6. 補正の内容

明細書第14頁第12行の「第5」を「第5図」に訂正する。

以上